褐煤和煤矸石混合热解研究

靳振一[1],宋长忠，王苏琛，王瑞杰，李熔

（内蒙古工业大学能源与动力工程学院 呼和浩特市 010051 ）

摘 要:对某煤矿的褐煤和某煤矿煤矸石的混合物按2:3的比例进行热解。本实验采用热重分析法(TG)和差示扫描量热法(DSC)。将试样分别在同一条件下进行试验，气氛为氮气，升温速率分别为10℃·min^{-1}、30℃·min^{-1}、50℃·min^{-1}，压力为0.055MPa，粒度分别是80目、140目和200目，反应终止温度为1000℃。通过对试验结果分析，研究分析混合比对试样热解的影响，并得到最佳升温速率和粒度。

关键词：褐煤；煤矸石；热重分析；热解；

中图分类号：TK01+9 **文献标识码：**A

The Pyrolysis Study of Lignite (coal) and Coal Gangue

JIN Zhen-Yi SONG Chang-Zhong WANG Su-Chen WANG Rui-Jie LI Rong

（Inner Mongol University of Technology energy and power engineering institute Hohhot 010051 ）

ABSTRACT: Experiment about the pyrolysis of the Lignite (coal) and coal gangue's mixture in a same proportion（2:3）in different coal mine ,and the experimental method is thermogravimetry（TG）and differential scanning calorimetry（DSC）.Put the sample in the same conditions for the test, atmosphere for N_2, heating rate is 10˚C·min^{-1}、30˚C·min^{-1} and 50˚C·min^{-1} , pressure is 0.055MPa, granularity is 80 accounts、120 accounts and 200 accounts , response to terminate the temperature is 1000˚C.By analysising the test results ,further study is to sample the different effects of the rate and granularity ,and fond out the optimum.

KEY WORDS: Lignite (coal) ; coal gangue；thermogravimetry；thermal analysis；

0 引言

褐煤是一种具有高挥发分、高水分、易燃烧等特点的煤储资源。煤矸石则具有高灰分、低热值、难燃烧等特点，是煤炭开采过程中的废弃物。国内外已经有了很多关于煤热解和燃烧的研究[1-3]，但关于褐煤和煤矸石混合利用的研究还很有限。影响煤热解的因素重多，如粒度、升温速度、气氛等[4]，本文主要研究不同的升温速率和粒度对煤样参数及热解效果的影响，采用的研究方法为热分析法中的热重分析法（TG）和差示扫描量热分析法（DSC）。选取锡盟胜利煤矿的褐煤和霍林河的煤矸石作为研究对象。

1 实验准备

实验采用 NETZSCH STA 409 PC 同步热重差热分析仪进行热分析，它可以设定不同的升温速率和实验气氛，并使热重分析和差示扫描分析同时进行。实验测量的温度范围为室温到 1000 摄氏度，实验的试样质量为 10 毫克左右。

因为褐煤水分和挥发分含量高，结构疏松，并且生成的煤焦空隙率和比表面积大，透气性高，所以实验前首先将褐煤样品在常温下平铺干燥一周，然后把煤样放入高速球形磨煤机中磨碎为80目以下的微粒，接着把磨碎的微粒用筛子筛出不同粒度（80目、140目和200目）的样品(每磨一次就筛分一次,每次筛分只取一种粒度)，最后将筛分后的样品分别装入敞开式玻璃器皿中，放入干燥箱中干燥，除去其中的水分。干燥温度设定在75℃左右，约干燥3～4小时即可。煤矸石的干燥过程同褐煤一样。

干燥后的试样为干燥基，共分三份：其中一部分褐煤和煤矸石分别按 80 目 140 目和 200 目的粒度掺混（混合比都为 2：3）后，放入密封器皿中保存待用；一部分在做热重分析时分别按 10℃/min 、

作者简介：靳振一(1986-)，男，河南焦作人，在读研究生，主要从事褐煤的热解研究及超浓相气力输送

通信作者：宋长忠，男，内蒙古工业大学，教授，硕士生导师，主要从事低污染燃烧和环境污染控制技术，可再生能源的开发利用技术。

30℃/min 和 50℃/min 的升温速率加热（混合比仍为 2：3）；最后一部分的褐煤和煤矸石进行工业分析。

2 实验方法

本次热解试验采用高纯氮气作为试验气氛，流量为 1.5ml/min，压力为 0.055MPa，先用氮气吹扫实验区域然后再放入试样，在坩埚底部将试样均匀的平铺一层，试验采用 10℃/min、30℃/min 和 50℃/min 的升温速率来等速率改变试验区域的温度，试验的初始温度为室温（本次试验室温为 24℃），终止温度为 1000℃。试样为不同地区不同粒度（80 目、140 目和 200 目）褐煤与煤矸石按 2:3 的比例混合后进行试验。

3 数据探讨与分析

3.1 对热重 TG 曲线的讨论

3.1.1 褐煤和煤矸石混合的升温速率分析

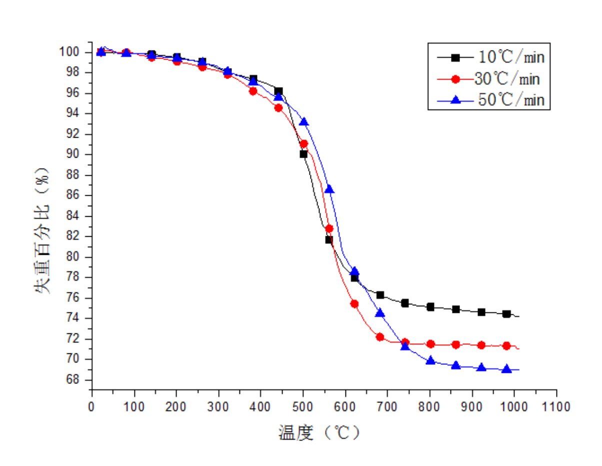


图 1 不同升温速率的热重曲线

Fig.1 TG curves of different rates

图 1 为同一粒度（80 目）不同升温速率（10℃/min ，30℃/min， 50℃/min）下褐煤与煤矸石 TG 曲线。该热重曲线图描述了混合煤样的质量和反应温度的关系。如图所示，随着升温速率的提升，煤样的失重率也依次提升，升温速率越高，失重率越大，反应进行的越彻底。但随着升温速率的提升，反应的失重转折开始位置也后移，反应的峰值是 10℃/min 的最靠前， 30℃/min 的其次，50℃/min 的最靠后。

表 1 煤样热解特征温度和质量

Table 1 The characteristic pyrolysis temperature and weight

升温速率	Ti	Tp	Tf	M%
10°C/min	260	484	674	9
30°C/min	314	524	709	.00
50°C/min	384	589	849	.98
10°C/min 纯褐煤	240	515	790	9.86

表 1 是对图 1 的总结，其中 Ti 为热解反应的起始温度，Tf 为反应的终止温度（终止温度后反应仍持续一段时间，但反应速率已经极大的下降，故几乎可认为反应终于终止温度），Tp 为反应的高峰值温度点（实际反应的高峰时段为一段，高峰点只是反应速率最快的一个温度点）[5]。由表可知，不同掺混比例的煤样初始热解温度、反应高峰值、反应终止温度和剩余质量都不相同，说明升温速率的提升对混合煤样的热解有影响。

表中 10℃/min 时的煤样失重是 74%，而 30℃/min 时的失重率则达到了 71%，而 50℃/min 时的最终失重率达到了 68.98%.这说明随着升温速率的升高，对反应的进行有一定的促进作用。从 10℃/min 上升到 30℃/min 时，失重率上升的比较明显，说明在 30℃/min 以前升温速率的提升对反应有促进作用。在这个变化过程中，起始热解温度变化不大，而热解的高峰值从 484℃后移到 524℃，升温速率提高反应峰值却后移了。总的来说，升温速率的提升对热解是有促进作用的。但起始热解温度和热解高峰都延后了。

在升温速率从 30℃/min 上升到 50℃/min 的过程中，失重率变化开始变小，说明这个阶段里升温速率的提升对反应失重率的影响已经减小。开始热解温度延后到了 384℃，高峰值比 524℃又移到了 589℃，失重的开始温度以及峰值后移，这是由于过快的升温速率使热解延后发生而引起的，过高的升温速率使热解在开始的时候没有完全热解。总的来说，升温速率的变化对热解是有影响的，升温速率的提升即对反应的进行即有促进作用也有抑制作用。

3.1.2 褐煤和煤矸石混合的粒度分析

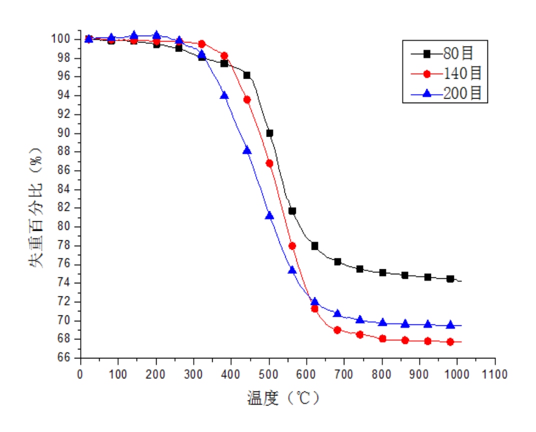


图 2 不同粒度的热重曲线

Fig.2 TG curves of different levels of granularity

表 2 煤样热解特征温度和质量

Table 2 The characteristic pyrolysis temperature and weight

升温速率	放热顶点℃	峰范围	最高放热
10	499	434~774	14.24464
30	536	461~727	10.82524
50	531	471~706	16.8329

图 2 为同一升温速率（10℃/min）不同粒度（80 目、140 目、200 目）下 TG 曲线。如图 3 和表 3 所示，随着粒径从 80 目减小到 140 目，失重率也随着增加，粒径越小，失重率越大，反应进行的也越彻底。这是因为较小的粒径会增进反应物的接触进而使反应进行的更彻底。而 200 目的煤样失重率则开始减小，可见过细的粒径反而对反应的进行有一定的阻碍作用，这除了是由于过于细小的煤粉颗粒导致实验误差增大的因素外还因为随着粒径的变细，煤岩组分中有利于挥发分热解的镜质组分含量有所减少，而不利于热解的惰性组含量有所增加，进而降低了失重率[6]。随着粒度目数的加大，开始热解的温度提前了，终止的温度有所提前，热解高峰值也提前了，说明较细的粒径促进掺混煤样的热解提前进行，这是因为更细的粒度有利于颗粒间的传热[7]。粒径的减少对热解的反应速率是有利的并使反应进行的更完全，其对反应产物扩散也有影响[8]。

3.2 对 DSC 曲线的讨论

3.2.1 对不同升温速率的 DSC 的讨论

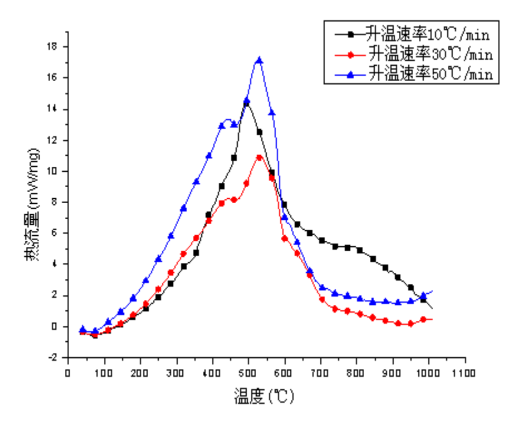


图 3 不同升温速率的 DSC 曲线

Fig.3 DSC curves of different rates

表 3 DSC 的放热区域

Table 3 The parameter of DSC Area different proportion mixture

粒度	Ti	Tp	Tf	M%
80	260	484	684	74.19
140	258	454	670	71.66
200	229	429	664	67.18

图 3 为同一粒度（80 目）不同升温速率（10℃/min ，30℃/min， 50℃/min）下褐煤与煤矸石 DSC 曲线。如图 3 和表 3 所示，50℃/min 曲线的峰值点最高，10℃/min 的其次而 30℃/min 的最低。可见，在 30℃/min 之前，提升升温速率对放热有促进作用，升温速率超过 50℃/min 后，放热峰值则下降。不同升温速率曲线的放热峰值并没有左移或右移，说明升温速率的改变对最高放热温度点影响不大。10℃/min 和 50℃/min 的煤样总的放热面积相近，30℃/min 的放热面积较小，说明在 30℃/min 的升温速率下发生了变化导致放热总量的减少。

3.2.2 对不同粒度的 DSC 曲线讨论

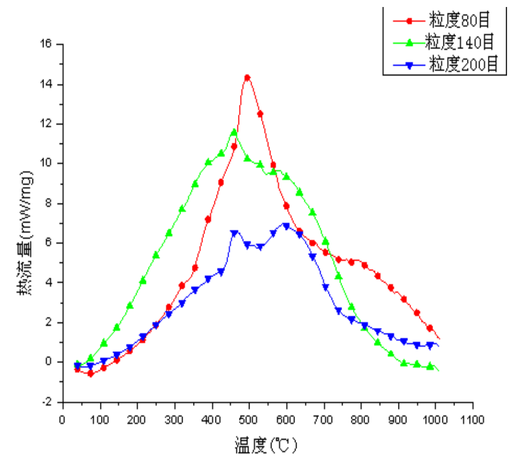


图 4 不同粒度的 DSC 曲线

Fig.4 DSC curves of different levels of granularity

表 4　DSC 的放热区域

Table 4　The parameter of　DSC Area of different proportion mixture

粒度	放热顶点℃	峰范围	最高放热
80	499	434~774	14.24464
140	464	379~589	12.47475
200	594	534~724	6.85495

图 4 为同一升温速率（10℃/min）不同粒度（80 目、140 目、200 目）下 TG 曲线。如图 4 和表 4 所示，随着煤样粒度变小，反应的放热峰值点逐渐下移，可知粒度的提升不但不会对放热峰值点有所提高反而会降低。同时放热的峰值点也没有明显的左移或右移，说明粒度对最高放热温度点影响不大。

由图可知，140 目煤样的放热面积最大，80 目煤样的放热面积其次，而 200 目煤样的放热面积最小。可见，随着煤样颗粒的变小，总的放热量并不是简单的变大，颗粒直径过小的煤样反而影响放热量。

4 结论

1. 从 TG 曲线图上可以看到掺入了煤矸石后，混合煤样的失重的高峰不明显了，即失重的速率变化小了。而从 DSC 曲线图上可以看到，掺入了煤矸石后热解焓值的高峰有所移动，不同的混合比例对热解放热的抑制和促进作用不尽相同。

2. 从 TG 图可看出热解的总体趋势是混合物的质量随着温度的升高首先是缓慢减少，然后是急剧降低，最后又是逐渐缓慢减少。混合物煤样在升温速率是 50℃/min 时的质量变化最大，30℃/min 的其次，10℃/min 的最低。混合物煤样在粒度是 200 目时的质量变化最大，140 目的其次，80 目的最低。

3. 从 DSC 图可看出热解的放热量并不是简单的随着升温速率的增加而增加的，在煤样的升温速率为 10℃/min 时达到的放热峰值是最高的，而 10℃/min 和 50℃/min 的放热总量比较大，30℃/min 时的放热总量比较小；热解的放热量也不是简单的随着粒径的减小而增加的，140 目时的放热量相比较于 80 目时是有所增加的，但到 200 目时的放热总量反而减小，过细的粒径会影响放热总量。80 目的煤样达到的热解放热峰值点最高。

参考文献

[1] Baoqun Wang, Li Dong, Yin Wang, Y. Matsuzawa, Guangwen Xu. Process Analysis of Lignite Circulating Fluidized Bed Boiler Coupled with Pyrolysis Topping[J] Proceedings of the 20th International Conference on Fluidized Bed Combustion, 2010, 80（5）: 706-711

[2] Alonso M J G, Borrego A G, Alvarez D, et al. Physiochemical transformation of coal particles during pyrolysis and combustion [J] Fuel, 2001, 80(13)：1857-1870.

[3] T. S. Yusupov ， L. G. Shumskaya. A thermal analysis study of the thermooxidative degradation of mechanically activated brown coal[J]. Solid Fuel Chemistry, 2008, 42（5）: 301-305.

[4] 刘子如. 含能材料热分析[M] 第一版 北京：国防工业出版社 2008.11

LiuZiRu. First edition can contain material thermal analysis [M] Beijing: national defense industry press, 2008.11

[5] 刘振海 等. 热分析仪器[M] 第一版 北京：化学工业出版社　2006

LiuZhenHai etc. Thermal analysis instrument first edition [M] Beijing: chemical industry press, 2006

[6] 吕太，张翠珍，吴超. 粒径和升温速率对煤热分解影响的研究 [J]. 煤炭转化, 2005/01 ，28（1）：17-21.

Lu tai, Zhang Cuizhen Wu Chao. Research on the effects of particle size and heating rate on coal pyrolysis [J]. Journal of coal conversion, 2005/01, 28 (1) : 17-21

[7] 张骁博. 不同粒径煤粉煤质变化及燃烧特性研究[J]. 煤炭学报， 2011/06 ，36（6）：999-1005.

Zhang Xiaobo. Different coal particle size of pulverized coal and the combustion characteristic study [J]. Journal of coal, 2011/06, 36 (6) : 999-1005.

[8] 徐朝芬，孙学信，郭欣. 热重分析试验中影响热重曲线的主要因素分析[J]. 华中科技大学， 2005/06 ，1002（3364）：34-36.

Xu Chaofen Sun Xuexin, Guo Xin. Thermogravimetric analysis experiments the main factors influencing therthermogravimetric curve analysis [J]. Journal of huazhong university of science and technology, 2005/06, 1002 (3364) : 34-36